

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-145207

(43)Date of publication of application : 20.08.1984

(51)Int.Cl.

C08F 12/34

(21)Application number : 58-018075

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 08.02.1983

(72)Inventor : ASANUMA TADASHI

(54) PRODUCTION OF HIGH POLYMER OF DIISOPROPENYLBENZENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a soluble high polymer of diisopropenylbenzene in good yields, by polymerizing a diisopropenylbenzene oligomer using a cationic polymerization catalyst.

CONSTITUTION: A diisopropenylbenzene oligomer is prepared by, for example, a method wherein diisopropenylbenzene is brought into contact with acid clay or a cation exchange resin. The produced diisopropenylbenzene oligomer is dissolved in an organic solvent (e.g., toluene) and polymerized in the presence of a cationic polymerization catalyst (e.g., $AlCl_3$ or BF_3 -ethyl ether complex). The polymer solution is washed with aqueous hydrochloric acid or the like, and neutralized with an aqueous alkali solution. The polymer is separated from the solution by evaporation of the solvent or precipitation in a poor solvent for the polymer, such as methanol, and recovered to obtain the purpose high polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—145207

⑤Int. Cl.³
C 08 F 12/34

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J

⑬公開 昭和59年(1984) 8月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭ジイソプロペニルベンゼン高重合体の製造方法

⑯発明者 浅沼正
高石市取石 3—4—1

⑰特 願 昭58—18075

⑰出 願 人 三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関 3 丁目 2
番 5 号

⑱出 願 昭58(1983) 2 月 8 日

明 細 書

1. 発明の名称

ジイソプロペニルベンゼン高重合体の製造方法。

2. 特許請求の範囲

カチオン重合触媒を用いてジイソプロペニルベンゼンオリゴマーを重合することを特徴とするジイソプロペニルベンゼン高重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジイソプロペニルベンゼン高重合体の製造方法である。

反応性 2 重結合を有するジイソプロペニルベンゼン (以下 DIPB と称する) の重合体は末端又はポリマー鎖内部に反応性 2 重結合を含有するポリマーとして各種の用途が期待される。しかし通常の重合法では不溶性重合体が多く生成し、可溶性重合体を得る方法の開発が望まれる。本発明者は先に特定の触媒を用いることで

可溶性重合体が高収率よく得られることを見出し特許出願したが、その方法では得られる重合体の分子量が小さいという問題があった。

本発明者は種々の検討を行つた結果、特定の重合方法で収率よく高分子量の可溶性重合体が高収率よく得られることを見出し本発明を完成した。

本発明は、カチオン重合触媒を用いて DIPB のオリゴマーを重合することを特徴とする DIPB の高重合体の製造方法である。

DIPB のオリゴマーは、例えば DIPB_x を酸性白土、活性白土又は陽イオン交換樹脂と接触させることにより高い収率で得ることができるものである。

DIPB オリゴマーは、カチオン重合触媒で処理することによつて DIPB の高重合体となるが、この際にオリゴマーを得る場合の触媒や DIPB の残存モノマーを分離して行なうことは一層良好な結果をもたらす。

本発明に用いるカチオン重合触媒としては、公知のルイス酸、又はそれらの錯体が好ましく

用いられ、 $AlCl_3$ 、 BF_3 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ などの金属のハロゲン化物が好ましく用いられるが公知のごとく少量の水、ハロゲン化炭化水素、エーテルなどを共存させることがより好ましい。

カチオン重合触媒の使用方法には格別の限定はないが、比較的低温で反応を行うとか或は多量の水の混入しない条件で行うなどの方法が良好な結果を得る。

カチオン重合を行つた後で得られたDIPBの高重合体の後処理方法については、例えばポリマー溶液を塩酸水で洗浄し次いでアルカリ水で中和した後、溶媒を蒸発除去又はメタノールなどのポリマーの溶媒中に投じて重合体を沈殿させ分離することなどがある。

本発明の方法によつて、高分子量の可溶性ポリジイソプロベニルベンゼンを与えることができる。

以下に実施例を挙げ本発明を具体的に説明する。

実施例 1

(A) DIPBのオリゴマー合成。内容積30 mlの丸底フラスコにm-ジイソプロベニルベンゼン10 ml、キシレン10 mlと活性白土1 gを加え120℃で5時間反応した。

反応液の1部をガスクロマトグラフィーで分析したところモノマーの99%が反応していた。反応液を濾別し、又、不溶分は10 mlのキシレンで2回洗浄し濾液と洗液を合せてオリゴマー溶液とした。

(B) (A)で得られたオリゴマー溶液10 mlに塩化アルミニウム0.05 gを加え20℃で5時間反応させた後、ポリマー溶液は5% HCl水5 mlで3回洗浄し、次いで5% NaOH水5 mlで2回、水5 mlで3回洗浄して後不溶分は濾別して、可溶部を200 mlのメタノール中に投じ、メタノール不溶分としてDIPBの高重合体を得た。結果は表に示す。

実施例 2

実施例 1 の(A)で得たオリゴマー溶液に加える

触媒として $BF_3 \cdot$ エチルエーテル錯体0.1 mlを用いた他は実施例 1と同様にし、その結果も表に示した。

実施例 3

(A) オリゴマーの合成

m-ジイソプロベニルベンゼン10 ml、Na⁺ion-511 1 gを用い80℃で2時間処理し次いで反応物を10 mlのベンゼンで希釈して濾過し次いで不溶部は10 mlのベンゼンで2回洗浄し濾液はメタノールに投じ不溶分としてオリゴマーを得た。オリゴマーは60℃70 mmHgで12時間乾燥した。なおNa⁺ion-511とはデュボン社のパーフルオロスルホン酸型の超強酸用のイオン交換樹脂である。

(B) (A)で得たオリゴマー1 gをトルエン5 mlに溶解して用い、塩化アルミニウム0.05 gを加え0℃で10時間反応させた他は実施例 1の(B)と同様にした結果は表に示す。

表

実験例	D I P B の オリゴマー重量 平均分子量*	オリゴマーから のポリマー収率 (%)	D I P B の 高重合体重量 平均分子量*
実施例 1	2356	98	28650
実施例 2	2356	98	17850
実施例 3	2650	98	15450

* ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した
ポリスチレン換算の分子量

特許出願人

三井東圧化学株式会社